

PCT/NL

10 / 514424  
03 / 00357

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

16 NOV 2004

Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 19 JUN 2003

WIPO

PCT



BEST AVAILABLE COPY

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 29 mei 2002 onder nummer 1020701,

ten name van:

**STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND**

te Petten

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze en inrichting voor het op een laag van een nanokristallijn eerste materiaal  
aanbrengen van een laag van een tweede materiaal.",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 02 juni 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. M.M. Enhus

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## UITTREKSEL

Werkwijze voor het op een laag van een nanokristallijn eerste materiaal aanbrengen van een laag van een tweede materiaal, omvattend de stappen van (i) het verschaffen van een laag van een nanokristallijn eerste materiaal op een horizontale ondergrond, (ii) het verschaffen van een vloeistof die het tweede materiaal bevat, (iii) het verschaffen van een horizontaal op te stellen en van laterale uitstroomopeningen voorzien buisvormig doseermiddel, (iv) het opstellen van het doseermiddel boven de laag nanokristallijn materiaal, en (v) het in laterale horizontale richting van het doseermiddel ten opzichte van elkaar verplaatsen van doseermiddel en de laag nanokristallijn materiaal, onder gelijktijdig toevoeren van de vloeistof met het tweede materiaal aan het doseermiddel en inrichting voor het uitvoeren van deze werkwijze.

**WERKWIJZE EN INRICHTING VOOR HET OP EEN LAAG VAN EEN  
NANOKRISTALLIJN EERSTE MATERIAAL AANBRENGEN VAN EEN LAAG VAN  
EEN TWEEDE MATERIAAL**

De uitvinding betreft een werkwijze voor het op een laag van een nanokristallijn eerste materiaal aanbrengen van een laag van een tweede materiaal.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit de Europese octrooiaanvraag EP-A-1107333 voor een foto-elektrische conversie-inrichting, waar de vervaardiging van een werkelektrode voor een fotovoltaiisch element wordt beschreven.

De in deze octrooiaanvraag beschreven werkelektrode omvat een op een glazen substraat aangebrachte geleidende laag, waarop een achtereenvolgens een eerste laag van een nanokristallijn titaniumdioxide, voorzien van een kleurstofsensibilisator en een tweede laag van een als ladingsoverdrachtsmedium werkend thiocynaat zijn aangebracht. De tweede laag is op bekende wijze aangebracht door met behulp van een Eppendorf een bepaalde hoeveelheid van een oplossing van het thiocynaat in acetonitril te druppelen op het substraat met de eerste laag, waarbij het substraat op een verwarmingsplaat rustte, om het oplosmiddel te verdampen.

Aan de bekende werkwijze is het bezwaar verbonden dat het bijzonder moeilijk is op een eerste laag van een nanokristallijn materiaal op reproduceerbare wijze een tweede laag aan te brengen die homogeen is. De dikte van de in de geciteerde octrooiaanvraag beschreven ladingsoverdrachtslagen bedroeg 15  $\mu\text{m}$  tot 30  $\mu\text{m}$ .

Een ander bezwaar is de lange tijdsduur die gemoeid is met aanbrengen van een laag van een voor een fotovoltaiisch element voldoende breedte.

Nog een bezwaar van de bekende werkwijze is, dat deze moeilijk is op te schalen, dat wil zeggen niet goed toepasbaar is voor het vervaardigen van fotovoltaiische

elementen op industriële wijze.

Het is een doel van de uitvinding een werkwijze te verschaffen volgens welke het mogelijk is op een eerste laag van een nanokristallijn materiaal op reproduceerbare wijze  
5 een tweede laag aan te brengen die homogeen is.

Het is voorts een doel een werkwijze te verschaffen volgens welke in korte tijdsduur een laag van een voor een fotonvoltaïsch element voldoende breedte kan worden  
aangebracht.

10 Het is nog een doel een werkwijze te verschaffen die goed toepasbaar is voor het op industriële wijze vervaardigen van fotonvoltaïsche elementen.

Deze doelen worden bereikt met een werkwijze van de in de aanhef genoemde soort, die overeenkomstig de uitvinding de  
15 stappen omvat van (i) het verschaffen van een laag van een nanokristallijn eerste materiaal op een horizontale ondergrond, (ii) het verschaffen van een vloeistof die het tweede materiaal bevat, (iii) het verschaffen van een  
horizontaal op te stellen en van laterale uitstroomopeningen  
20 voorzien buisvormig doseermiddel, (iv) het opstellen van het doseermiddel boven de laag nanokristallijn materiaal, en (v) het in laterale horizontale richting van het doseermiddel ten opzichte van elkaar verplaatsen van doseermiddel en de laag  
nanokristallijn materiaal, onder gelijktijdig toevoeren van  
25 de vloeistof met het tweede materiaal aan het doseermiddel.

Tijdens het uitvoeren van de vijfde stap (v) stroomt vloeistof vanuit het doseermiddel op de laag van het  
nanokristallijne materiaal, waar de vloeistof eerst in de poriën van dat materiaal dringt en vervolgens een laag op het  
30 materiaal vormt.

De in de tweede stap (ii) te verschaffen vloeistof die het tweede materiaal bevat is bij voorkeur een oplossing met dat tweede materiaal, waaruit het tweede materiaal kan worden  
neergeslagen door verdampen van het oplosmiddel, maar kan ook  
35 het tweede materiaal in vloeistoffase zijn, dat na het opbrengen op de laag nanokristallijn materiaal stolt.

De uitvinding betreft voorts een inrichting voor het

uitvoeren van de hierboven beschreven werkwijze, welke inrichting overeenkomstig de uitvinding omvat ten minste een horizontaal op te stellen en van laterale uitstroomopeningen voorzien buisvormig doseermiddel, een vloeistofhouder en

5 leidingmiddelen voor het leiden van vloeistof van de vloeistofhouder naar het ten minste ene doseermiddel.

In een uitvoeringsvorm van een inrichting volgens de uitvinding is deze voorzien van verplaatsingsmiddelen voor het in laterale horizontale richting van het doseermiddel ten

10 opzichte van elkaar verplaatsen van doseermiddel en de laag nanokristallijn materiaal, welke verplaatsingsmiddelen bijvoorbeeld een in horizontale richting ten opzichte van het doseermiddel verplaatsbare drager omvatten voor het dragen en ten opzichte van het doseermiddel in laterale richting

15 verplaatsen van een laag nanokristallijn materiaal.

In een voordelige uitvoeringsvorm omvatten de verplaatsingsmiddelen een XY-tafel.

In een uitvoeringsvorm die in het bijzonder geschikt is te worden toegepast voor het aanbrengen van een laag van een

20 tweede materiaal dat in opgeloste toestand in een oplosmiddel wordt verschaft, is de inrichting overeenkomstig de uitvinding voorzien van verwarmingsmiddelen voor het verwarmen van een laag van een nanokristallijn materiaal tijdens het uitvoeren van de werkwijze.

25 Het buisvormig doseermiddel is in een uitvoeringsvorm aan een eerste uiteinde verbonden met een eerste vloeistofaanvoerleiding, en is aan een tweede uiteinde afgesloten. In deze uitvoeringsvorm wordt de te doseren vloeistof aangevoerd via het eerste uiteinde van het

30 buisvormige doseermiddel, en wordt via de uitstroomopeningen op de laag nanokristallijn materiaal gedeponeed.

In een volgende uitvoeringsvorm is het buisvormig doseermiddel aan een eerste uiteinde verbonden met een eerste vloeistofaanvoerleiding, en is dit aan een tweede uiteinde

35 verbonden met een vloeistofcirculatieleiding of een tweede vloeistofaanvoerleiding.

Deze laatste uitvoeringsvorm is in het bijzonder geschikt

te worden toegepast voor het aanbrengen van een relatief brede laag. Hierbij maakt het buisvormige doseermiddel deel uit van een U-vormige structuur, waarbij het doseermiddel aan een eerste uiteinde is opgehangen aan een eerste  
5 vloeistofaanvoerleiding, en aan een tweede uiteinde is opgehangen aan een vloeistofcirculatieleiding of aan een tweede vloeistofaanvoerleiding.

Gevonden is dat een bijzonder homogene laag wordt opgebracht met een inrichting volgens de uitvinding waarbij  
10 de laterale uitstroomopeningen zijn verschaft in de bovenzijde van een horizontaal opgesteld buisvormig doseermiddel.

Het buisvormige doseermiddel heeft bij voorkeur in verticale dwarsdoorsnede een cirkelvormige buitenomtrek.  
15 Een buisvormig doseermiddel met cirkelvormige buitenomtrek biedt het voordeel dat de daarvoor benodigde buis is de gewenste malen commercieel verkrijgbaar is, zodat het doseermiddel op eenvoudige wijze en tegen lage kosten is te vervaardigen.

20 De uitvinding wordt in het volgende toegelicht aan de hand van een uitvoeringsvoorbeeld van een inrichting, onder verwijzing naar de tekening.

Fig. 1 toont in een vooraanzicht een vereenvoudigde weergave van een uitvoeringsvorm van een inrichting 1 voor  
25 het op een eerste laag van een nanokristallijn materiaal aanbrengen van een tweede laag van een oplosbaar materiaal. De figuur toont een L-vormige injectienaald, waarvan een deel 2 horizontaal is aangebracht boven een horizontaal geplaatste koperen substraattafel 3, en waarvan een verticaal deel 4 in  
30 verbinding staat met een voorraadvat 5 voor een oplossing 12 van een aan te brengen materiaal. De injectienaald 2, 4 heeft een inwendige diameter van 0,4 mm. Het horizontale deel 2 ervan vormt de doseerbuis, die aan zijn vrije uiteinde is afgesloten, en aan zijn bovenzijde is voorzien van enkele  
35 uitstroomopeningen met een diameter van 0,1 mm (niet getoond). Voorraadvat 5 en L-vormige injectienaald 2, 4 zijn bevestigd aan een hoogteverstelinrichting 6 voor het

instellen van de afstand tussen de doseerbuis 2 en een op de substraattafel 3 gelegd substraat met nanokristallijne laag (niet getoond). De substraattafel 3 is in laterale horizontale richting van de doseerbuis 2 (loodrecht op het vlak van tekening) verplaatsbaar tussen langsgeleiders 7 over een verwarmingsplaat 8. De figuur toont voorts nog een vloeistofdoseerpomp 9 die met een flexibele leiding 10 is verbonden met het voorraadvat 5 en een vast juk 11 voor het ophangen van de hoogteverstelrichting 6. Niet getoond is een schakelkast met meet- en regелеlektronica voor de hoogteverstelrichting 6, de temperatuurinstelling van de verwarmingsplaat 8, de verplaatsing van de substraattafel 3 en de doseerpomp 9.

Opgemerkt wordt dat het beschreven uitvoeringsvoorbeeld dient ter toelichting van de uitvinding, niet ter beperking van de beschermingsomvang van het gevraagde octrooi. Bijvoorbeeld is het mogelijk het buisstuk 2 uit te voeren als horizontaal deel van een U-vormige injectienaald. Immers de breedte van de homogene laag die op de laag nanokristallijn materiaal wordt gelegd, wordt bepaald door de lengte van het buisstuk 2, welke lengte bij een bepaald aantal uitstroomopeningen met een bepaalde diameter inherent wordt begrensd door de inwendige diameter van het buisstuk 2. Door toepassing van een U-vormige injectienaald wordt bereikt dat deze lengte binnen deze beperkingen wordt verdubbeld, waarbij vloeistof via beide uiteinden wordt toegevoerd aan het horizontale deel. Voorts is het mogelijk de breedte van de homogene laag te vergroten door simultaan meer dan één buisvormig doseermiddel boven een substraat te verplaatsen. Ook is het mogelijk de breedte van de homogene laag te vergroten door de in langsrichting verplaatsbare substraathouder (de koperen tafel 3) te vervangen door een XY-tafel, d.w.z. een in langsrichting en breedte verplaatsbare substraathouder. Voorts is het mogelijk om de koperen tafel 3 die op een verwarmingsplaat 8 rust te vervangen door een substraathouder die is voorzien van een verwarmingselement.

## CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het op een laag van een nanokristallijn eerste materiaal aanbrengen van een laag van een tweede materiaal, omvattend de stappen van

- (i) het verschaffen van een laag van een nanokristallijn eerste materiaal op een horizontale ondergrond (3),
- (ii) het verschaffen van een vloeistof (12) die het tweede materiaal bevat,
- (iii) het verschaffen van een horizontaal op te stellen en van laterale uitstroomopeningen voorzien buisvormig doseermiddel (2),
- (iv) het opstellen van het doseermiddel (2) boven de laag nanokristallijn materiaal, en
- (v) het in laterale horizontale richting van het doseermiddel (2) ten opzichte van elkaar verplaatsen van doseermiddel (2) en de laag nanokristallijn materiaal, onder gelijktijdig toevoeren van de vloeistof (12) met het tweede materiaal aan het doseermiddel (2).

2. Inrichting (1) voor het op een laag van een nanokristallijn eerste materiaal aanbrengen van een laag van een tweede materiaal volgens een werkwijze volgens conclusie 1, omvattend een horizontaal op te stellen en van laterale uitstroomopeningen voorzien buisvormig doseermiddel (2), een vloeistofhouder (5) en leidingmiddelen (4, 9, 10) voor het leiden van vloeistof (12) van de vloeistofhouder (5) naar het doseermiddel (2).

3. Inrichting (1) volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat deze is voorzien van verplaatsingsmiddelen (3, 7) voor het in laterale horizontale richting van het doseermiddel (2) ten opzichte van elkaar verplaatsen van doseermiddel (2) en de laag nanokristallijn materiaal.

4. Inrichting (1) volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de verplaatsingsmiddelen een in horizontale richting ten opzichte van het doseermiddel (2) verplaatsbare drager (3) omvatten voor het dragen en ten opzichte van het doseermiddel



(2) in laterale richting verplaatsen van een laag nanokristallijn materiaal.

5. Inrichting volgens een der conclusies 3-4, met het kenmerk, dat de verplaatsingsmiddelen een XY-tafel omvatten.

5 6. Inrichting (1) volgens een der conclusies 2-5, met het kenmerk, dat deze is voorzien van verwarmingsmiddelen (8) voor het verwarmen van een laag van een nanokristallijn materiaal tijdens het uitvoeren van de werkwijze.

10 7. Inrichting (1) volgens een der conclusies 2-6, met het kenmerk, dat het buisvormig doseermiddel (2) aan een eerste uiteinde is verbonden met een eerste vloeistofaanvoerleiding (4), en aan een tweede uiteinde is afgesloten.

15 8. Inrichting volgens een der conclusies 2-6, met het kenmerk, dat het buisvormig doseermiddel aan een eerste uiteinde is verbonden met een eerste vloeistofaanvoerleiding, en aan een tweede uiteinde is verbonden met een vloeistofcirculatieleiding of een tweede vloeistofaanvoerleiding.

20 9. Inrichting (1) volgens een der conclusies 2-8, met het kenmerk, dat de laterale uitstroomopeningen zijn verschaft in de bovenzijde van een horizontaal opgesteld buisvormig doseermiddel (2).

25 10. Inrichting (1) volgens een der conclusies 2-9, met het kenmerk, dat het buisvormige doseermiddel (2) een in verticale dwarsdoorsnede cirkelvormige buitenomtrek heeft.

11. Inrichting (1) volgens een der conclusies 2-10, met het kenmerk, dat de leidingmiddelen een vloeistofdoseerpomp (9) omvatten.

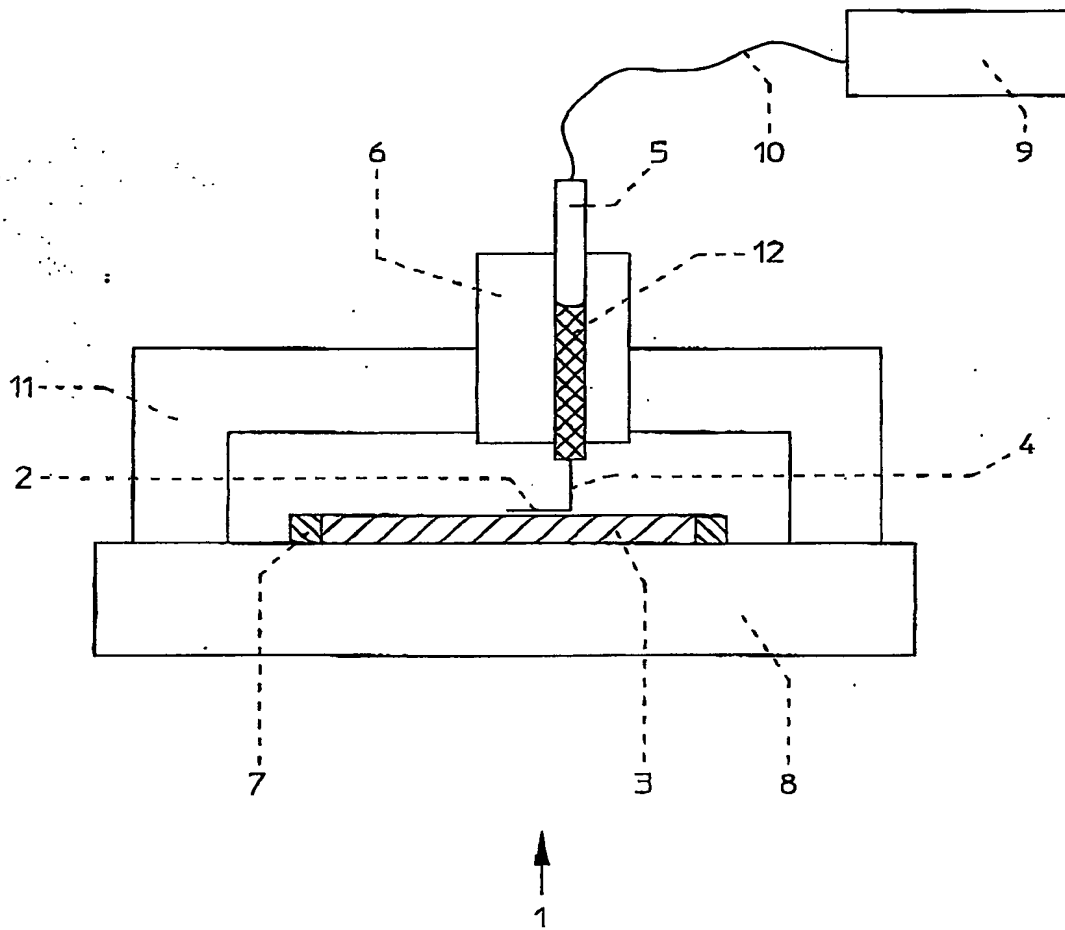


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**